

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-196519

(P2002-196519A)

(43)公開日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 7 1

3 1 3

3 7 2

C 0 9 B 47/08

67/50

F I

G 0 3 G 5/06

テーマコード\*(参考)

3 7 1

2 H 0 6 8

3 1 3

3 7 2

C 0 9 B 47/08

67/50

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願2000-394099(P2000-394099)

(22)出願日

平成12年12月26日(2000.12.26)

(71)出願人 000002037

新電元工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71)出願人 000180128

山梨電子工業株式会社

山梨県甲府市宮原町1014

(72)発明者 鈴木 一

山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内

(74)代理人 100102875

弁理士 石島 茂男 (外1名)

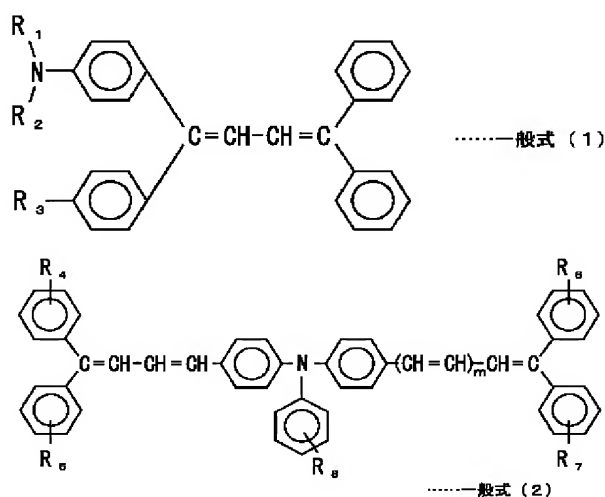
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】電気特性、塗工性が良好で高感度の電子写真感光体を得る。

【解決手段】本発明の電子写真感光体は、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを有し、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ )7.0 $^\circ$ 、9.0 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、23.9 $^\circ$ 、27.2 $^\circ$ にピークを有するフタロシアニン組成物を電荷発生材料として有しており、このような電荷発生材料は長波長域に高い感光度を有する上、塗工液とした時の結晶安定性も高い。上記の電荷発生材料は、下記一般式(1)、(2)に示す化合物のいずれか一方又は両方を有する電荷発生材料との相性が良く、本発明の電子写真感光体は、高感度且つ低残留電位という優れた電気特性を示す。

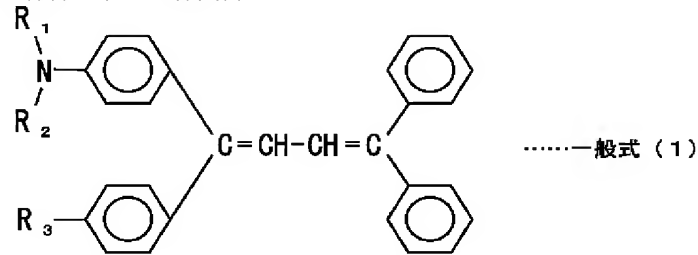


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物であって、前記フタロシアニン組成物がCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペク

\*トルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.0^\circ$ 、 $9.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有し、前記電荷移動材料が一般式(1)に表す化合物又は一般式(2)に示す化合物のいずれか一方又は両方を有することを特徴とする電子写真感光体。

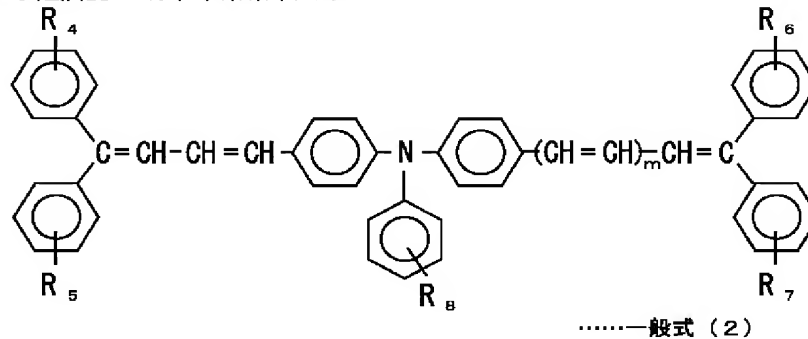
## 【化1】



〔一般式(1)中に示される置換基R<sub>1</sub>と置換基R<sub>2</sub>とは、各々炭素数が1以上6以下のアルキル基であり、一般式(1)中に示される置換基R<sub>3</sub>は、水素原子又はジ

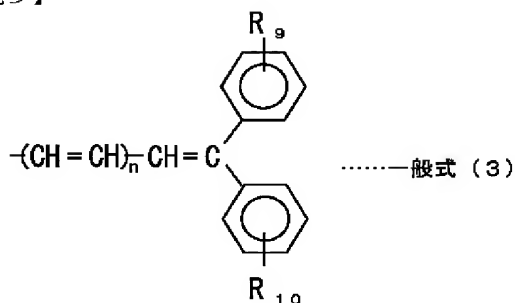
※アルキルアミノ基のいずれか一方である。〕

## 【化2】



〔一般式(2)中に示される置換基R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>は、水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基をである。一般式(2)中に示される置換基R<sub>8</sub>は水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基と、アルケニル基と、アルカジエニル基と、一般式(3)に表される置換基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式(2)中のmは0又は1の整数を表す。〕

## 【化3】



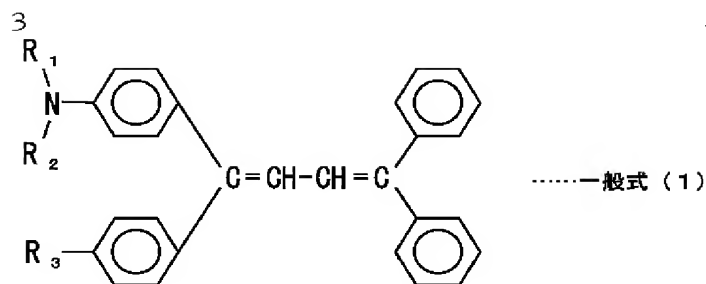
〔一般式(3)中、置換基R<sub>9</sub>と、置換基R<sub>10</sub>とは、各

★々水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式(3)中のnは0又は1の整数を表す。〕

【請求項2】前記フタロシアニン組成物がCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $26.1^\circ$ 、 $27.8^\circ$ にもピークを有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物であって、前記フタロシアニン組成物が、前記感光層が形成された後に感光層から抽出した状態でCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.0^\circ$ 、 $9.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有し、前記電荷移動材料が一般式(1)に示す化合物又は、一般式(2)に示す化合物のいずれか一方又は両方を有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化4】

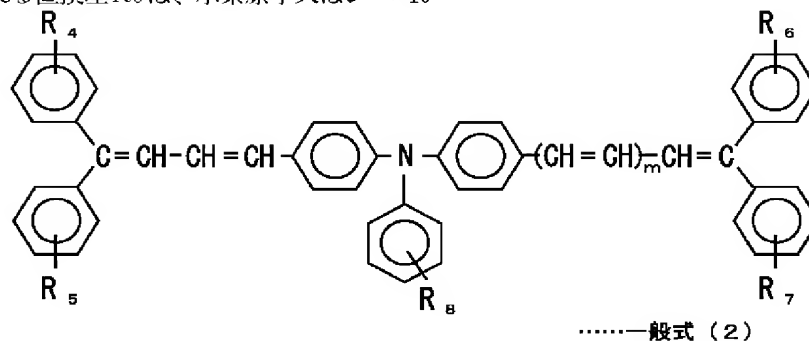


〔一般式 (1) 中に示される置換基 $R_1$ と置換基 $R_2$ とは、各々炭素数が1以上6以下のアルキル基であり、一般式 (1) 中に示される置換基 $R_3$ は、水素原子又はジ

\* アルキルアミノ基のいずれか一方の置換基からなる。〕

【化5】

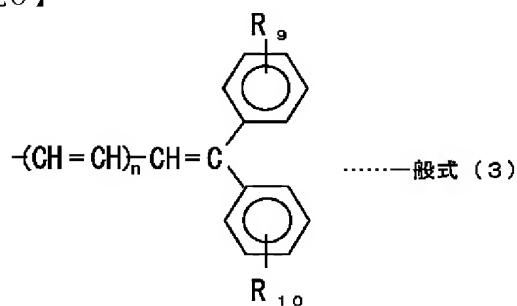
\* 10



〔一般式 (2) 中に示される置換基 $R_4 \sim R_7$ は、水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基を表し、一般式

(2) 中に示される置換基 $R_8$ は水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基と、アルケニル基と、アルカジエニル基と、一般式 (3) に表される置換基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式 (2) 中の $m$ は0又は1の整数を表す。〕

【化6】



※〔一般式 (3) 中、置換基 $R_9$ と、置換基 $R_{10}$ とは、各々水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式 (3) 中の $n$ は0又は1の整数を表す。〕

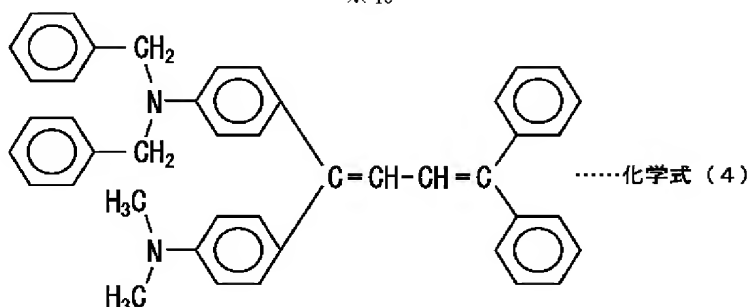
【請求項4】前記感光層は、少なくとも前記電荷発生材料と前記結着樹脂とを有する電荷発生層と、少なくとも前記電荷移動材料と前記結着樹脂とを有する電荷移動層よりなることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の電子写真感光体。

30

【請求項5】前記電荷移動材料が下記化学式 (4) に示される化合物と、下記化学式 (5) に示される化合物と、下記化学式 (6) に示される化合物と、下記化学式 (7) に示される化合物とからなる群より選択される化合物のうち、少なくとも1種類の化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の電子写真感光体。

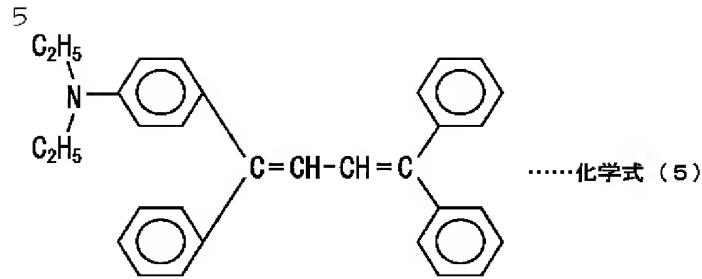
【化7】

※40

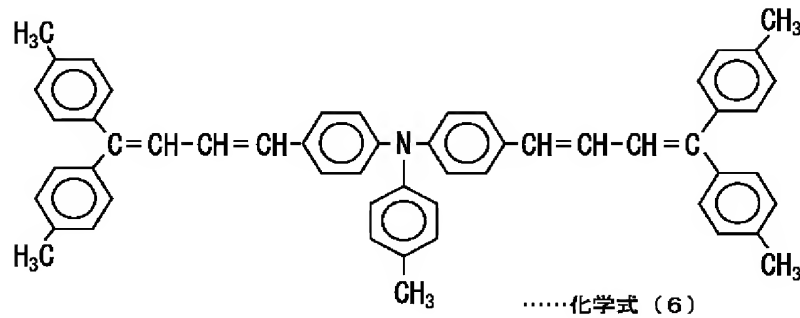


【化8】

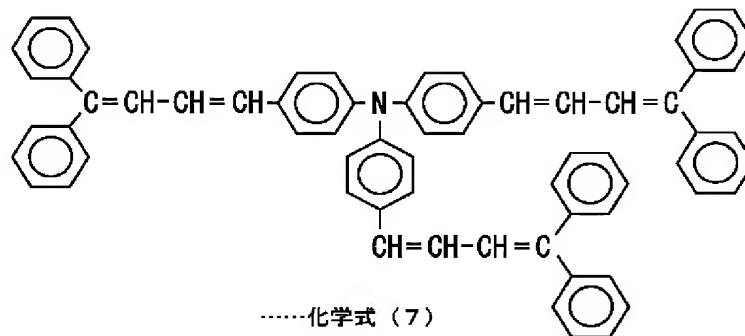
50



【化9】



【化10】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の結晶型であるフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有し、特定の化合物を電荷移動材料として含有する電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を採用する、ノンインパクトプリンタの露光光源としては半導体レーザーやLED (Light Emitting diode) など長波長の光源が主に使用されている。そのため、電子写真感光体は長波長域に感度を有する電荷発生材料を使用するのが一般的である。従来より、このような材料としてフタロシアニン系顔料がよく用いられている。このフタロシアニン系顔料はその結晶型によって感度が異なることはよく知られている。

【0003】また、近年の省電力化に伴い、プリンタ等電子写真装置の露光光源の出力を抑えるために電子写真感光体には高感度化の要求が高まっている。一方、電子写真感光体を製造する方法としてはさまざまな方法が検討されているが、電荷発生材料や電荷移動材料などを結着樹脂とともに溶媒に分散して塗工液をなし、それを導

\* 電性基板上に薄膜形成する方法が一般的である。

## 30 【0004】

【発明が解決しようとする課題】フタロシアニン系顔料のなかで長波長域に高い感度を有するものとしてはオキシチタニウムフタロシアニンがあげられる。オキシチタニウムフタロシアニンには、いくつもの結晶型が紹介されているが、その中でも9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°にX線回折ピークを示すものが高感度であるとされている。しかしながら、十分な高感度を得ることができないのが現状である。

40 【0005】また、高い電荷発生効率を有する電荷発生材料を用いても、電荷移動材料との相性が悪いと十分な感度を得ることができないだけでなく、残留電位の上昇などが起こってしまう。電荷発生材料と電荷移動材料との相性は、さまざまな視点から研究されているが、明確に見出されてはいないのが現状である。

【0006】一方、電子写真感光体の製造においては、塗工液化した電荷発生材料の結晶型が安定しないなどの不具合が発生し、結晶転移による電子写真感光体の電気特性の劣化、塗工性の悪化などの原因となっている。

## 【0007】

7

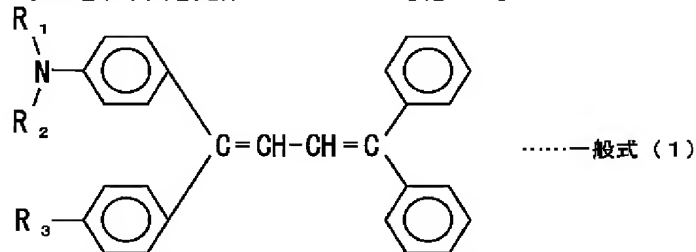
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、電荷発生材料として特定のX線回折ピークを示すフタロシアニン組成物を用い、特定化合物の電荷移動材料を用いた電子写真感光体が、前記従来の技術の問題点を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明は、上記のような研究結果から得られたものであり、請求項1記載の発明は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体におい

8

\*て、前記電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物であって、前記フタロシアニン組成物がCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)7.0°、9.0°、18.0°、23.9°、27.2°にピークを有し、前記電荷移動材料が一般式(1)に表す化合物又は一般式(2)に示す化合物のいずれか一方又は両方を有することを特徴とする電子写真感光体である。

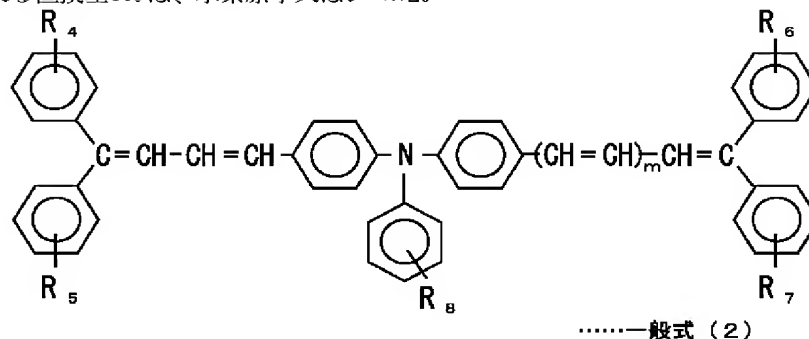
【化11】



〔一般式(1)中に示される置換基R<sub>1</sub>と置換基R<sub>2</sub>とは、各々炭素数が1以上6以下のアルキル基であり、一般式(1)中に示される置換基R<sub>3</sub>は、水素原子又はジ

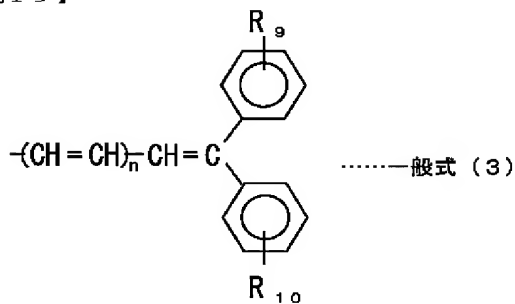
※アルキルアミノ基のいずれか一方である。〕

【化12】



〔一般式(2)中に示される置換基R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>は、水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基をである。一般式(2)中に示される置換基R<sub>8</sub>は水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基と、アルケニル基と、アルカジェニル基と、一般式(3)に表される置換基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式(2)中のmは0又は1の整数を表す。〕

【化13】

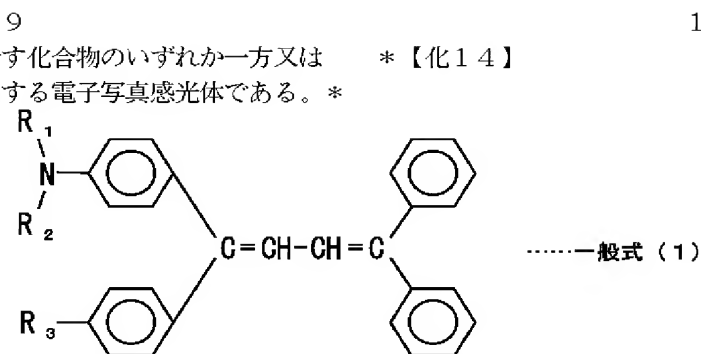


★〔一般式(3)中、置換基R<sub>9</sub>と、置換基R<sub>10</sub>とは、各々水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリール基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式(3)中のnは0又は1の整数を表す。〕

請求項2記載の発明は、請求項1記載の電子写真感光体であって、前記フタロシアニン組成物がCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)26.1°、27.8°にもピークを有することを特徴とする電子写真感光体である。請求項3記載の発明は導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物であって、前記フタロシアニン組成物が、前記感光層が形成された後に感光層から抽出した状態でCu K $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)7.0°、9.0°、18.0°、23.9°、27.2°にピークを有し、前記電荷移動材料が一般式(1)に示す化合

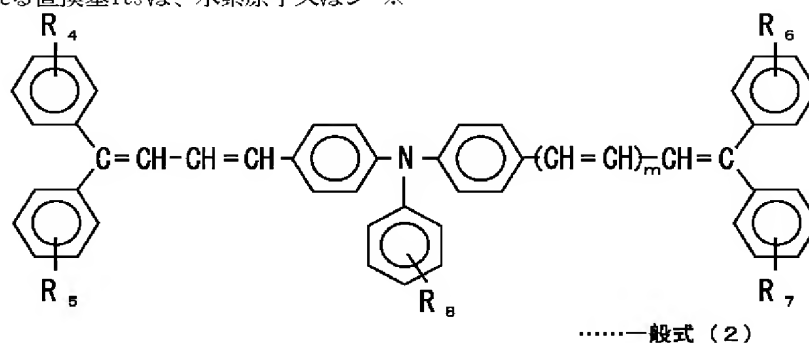
物又は、一般式(2)に示す化合物のいずれか一方又は  
両方を有することを特徴とする電子写真感光体である。\*

\*【化14】



〔一般式(1)中に示される置換基R<sub>1</sub>と置換基R<sub>2</sub>とは、各々炭素数が1以上6以下のアルキル基であり、一般式(1)中に示される置換基R<sub>3</sub>は、水素原子又はジ ※

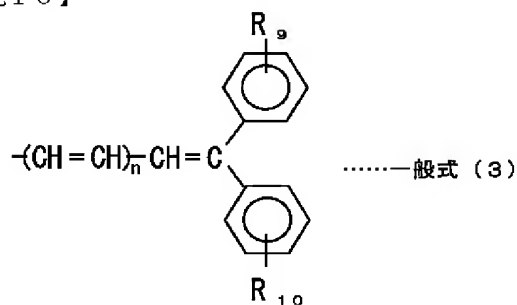
10※アルキルアミノ基のいずれか一方の置換基からなる。〕  
【化15】



〔一般式(2)中に示される置換基R<sub>4</sub>~R<sub>7</sub>は、水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリアル基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基を表し、一般式

(2)中に示される置換基R<sub>8</sub>は水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリアル基と、アルケニル基と、アルカジェニル基と、一般式(3)に表される置換基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式

【化16】

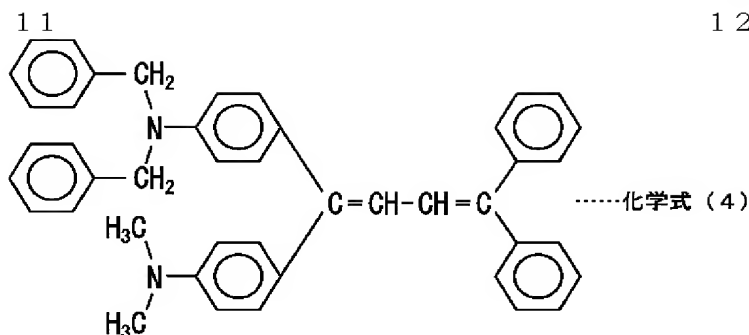


★〔一般式(3)中、置換基R<sub>9</sub>と、置換基R<sub>10</sub>とは、各々水素原子と、ハロゲン原子と、炭素数が1以上6以下のアルキル基と、アルコキシ基と、アリアル基とからなる群より選択されるいずれか1種類の置換基であり、一般式(3)中のnは0又は1の整数を表す。〕

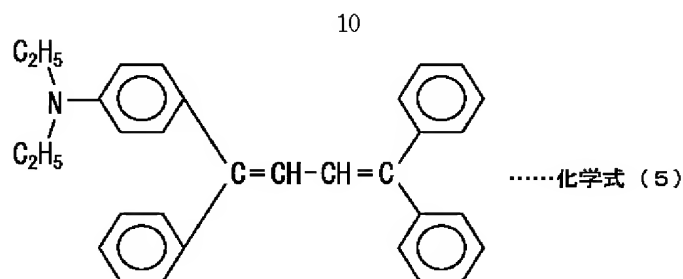
請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の電子写真感光体であって、前記感光層は、少なくとも前記電荷発生材料と前記結着樹脂とを有する電荷発生層と、少なくとも前記電荷移動材料と前記結着樹脂とを有する電荷移動層よりなることを特徴とする電子写真感光体である。請求項5記載の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の電子写真感光体であって、前記電荷移動材料が下記化学式(4)に示される化合物と、下記化学式(5)に示される化合物と、下記化学式(6)に示される化合物と、下記化学式(7)に示される化合物とからなる群より選択される化合物のうち、少なくとも1種類の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【化17】

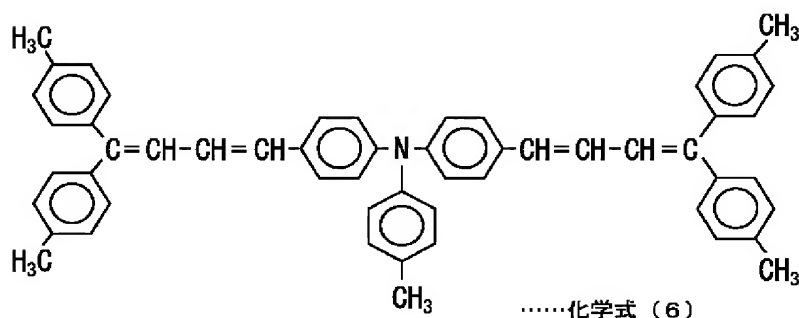
★



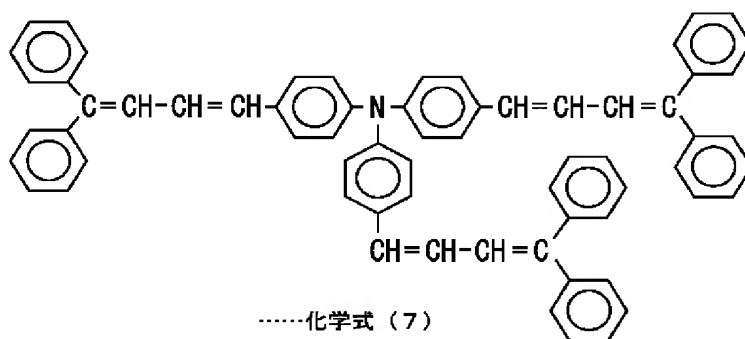
【化18】



【化19】



【化20】



【0009】本発明は上記のように構成されており、本発明に用いられるフタロシアニン組成物は、長波長域に高い光感度を有し、しかも塗工液とした時の結晶安定性が高い。そして上記一般式(1)もしくは上記一般式(2)で表される化合物は、該フタロシアニンとの相性がよく、本発明の電子写真感光体は、高感度且つ低残留電位という優れた電気特性を示すものである。

【0010】尚、上記一般式(1)中の $R_1$ と $R_2$ で表される置換基がアルキル基である場合、それらのアルキル基が置換基を有しても良い。又、上記一般式(2)中の $R_4 \sim R_7$ で表される置換基がアリール基である場合、該アリール基が置換基を有しても良く、置換基 $R_4 \sim R_7$ が\*

\*アルケニル基である場合、該アルケニル基が置換基を有していても良い。同様に、上記一般式(3)で示される置換基 $R_9$ と $R_{10}$ がアリール基である場合、該アリール基が置換基を有しても良い。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。本発明で用いられるフタロシアニン組成物は、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有するものである。これらのフタロシアニンは公知の製造方法で合成することができる。

【0012】フタロシアニン組成物の製造法としては、例えば、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタ

ロシアニンを酸に溶解させ、水と有機溶剤混合液で析出させる方法、あるいは上記酸溶液をアルコールで析出させる方法、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを上記と同様に酸に溶解させ水中で析出させたウェットペーストを有機溶剤で処理する方法、また、オキシチタニウムフタロシアニン（または無金属フタロシアニン）存在下で無金属フタロシアニン（またはオキシチタニウムフタロシアニン）を合成しそれを水の存在下で有機溶剤で処理する方法等が好ましく挙げられる。

【0013】このようにして得られたフタロシアニン組成物は、図1に示すようにCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） $7.0^\circ$ 、 $9.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを示すものである。このフタロシアニン組成物は $26.1^\circ$ 、 $28.6^\circ$ にもピークを示す。

【0014】本発明のフタロシアニン組成物はオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有しているが、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニン以外のフタロシアニン類を更に含有してもよい。その含有してもよいフタロシアニン類としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでもよい。この場合の誘導体とは、フタロシアニンのイソインドール環に置換基を有するもの、あるいは中心金属に配位子を有するものを挙げることができる。

【0015】含有してもよいフタロシアニン類の具体例としては無金属フタロシアニン類、オキシチタニウムフタロシアニン類、バナジルフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン類、リチウムフタロシアニン類、ナトリウムフタロシアニン類、カリウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類、ハフニウムフタロシアニン類、マグネシウムフタロシアニン類、スズフタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、鉄フタロシアニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、銀フタロシアニン類、金フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン類、パラジウムフタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン類、チタニルナフタロシアニン類等が挙げられる。

【0016】特にこの中でもバナジルオキシフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロログリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンが好ましい。

【0017】本発明のフタロシアニン組成物におけるオキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外のフタロシアニン類の比率は、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対して、オキシチタニウムフタロシアニン以外のフタロシアニン類は0.1重量部以上、50重量部以下が好ましく、1重量部以上、40重量部以下がより好ましい。オキシチタニウムフタロシアニン以外のフタロシアニン類としては、無金属フタロシアニン単独、あるいは先に示したフタロシアニン類と無金属フタロシアニンの混合でもよい。混合する場合の比率は、無金属フタロシアニン100重量部に対して100重量部以下が好ましく、50重量部以下がより好ましい。

【0018】図2及び図3は、本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態の構成を示す断面図である。図2において符号1は本発明に適用可能な機能分離型の電子写真感光体を示したものであり、導電性の基体11上に、電荷発生層12と電荷移動層13とがこの順で形成されており、これら電荷発生層12と電荷移動層13とによって感光層14が構成されている。

【0019】電荷発生層12の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、例えば本発明のフタロシアニン組成物を電荷発生材料として用い、バインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、所定の下地となる基体11上に塗布し、必要に応じて乾燥させて形成することができる。

【0020】電荷移動層13は、少なくとも後述する電荷移動材料を有するものであり、この電荷移動層13は、例えば、その下地となる電荷発生層12上に電荷移動剤をバインダー樹脂を用いて結着することにより形成することができる。

【0021】電荷移動層13の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、通常の場合、電荷移動材料をバインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、下地となる電荷発生層12上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。

【0022】図2において、電荷発生層12と電荷移動層13を上下逆に積層させることもできる。図3において、符号2は本発明に適用可能な単層型の電子写真感光体を示したものであり、基体21上に、電荷発生材料と電荷移動材料とを含有させた感光層24が形成されている。

【0023】この電子写真感光体2では、本発明のフタロシアニン組成物が電荷発生材料として用いられている。感光層24の形成方法としては、電荷発生材料であるフタロシアニン組成物と、後述する電荷移動材料と、バインダー樹脂とを共に混合、分散し、作成した塗布液を下地となる基体21上に塗布、乾燥させる方法を用いることができる。

【0024】電子写真感光体1、2における基体11、



21としては、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やその合金の加工体を用いることができる。

【0025】上記金属や合金等の基体表面に、さらに蒸着、メッキ等により導電性物質の薄膜を形成してもよい。基体自体を導電性物質で構成してもよいが、非導電性のプラスチック板およびフィルム表面に、上記金属や炭素等の薄膜を蒸着、メッキ等の方法により形成し、導電性を持たせてもよい。

【0026】また、基体として樹脂を用いる場合、樹脂中に金属粉や導電性カーボンなどの導電剤を含有させたり、基体形成用樹脂として導電性樹脂を用いることもできる。さらに、基体にガラスを用いる場合、その表面に酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆し、導電性を持たせてもよい。その種類や形状は、特に制限されることはなく、導電性を有する種々の材料を使用して基体11、21を構成することができる。

【0027】一般に基体11、21としては、円筒状のアルミニウム管単体やその表面をアルマイト処理したもの、またはアルミニウム管上に樹脂層(下引層)を形成したものがよく用いられる。この樹脂層は接着向上機能、アルミニウム管からの流れ込み電流を防止するバリアー機能、アルミニウム管表面の欠陥被覆機能等をもつ。この樹脂層には、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂等の各種樹脂を用いることができる。これらの樹脂層は、単独の樹脂で構成してもよく、2種類以上の樹脂を混合して構成してもよい。

【0028】また、層中に金属化合物、カーボン、シリカ、樹脂粉末等を分散させることもできる。更に、特性改善のために各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含有させることもできる。電荷発生材料としては、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.0^\circ$ 、 $9.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有するフタロシアニン組成物が用いられる。

【0029】また、本発明の電子写真感光体の感光層を形成した後、その感光層から抽出されたフタロシアニン組成物においても上記と同様の測定結果が得られる。このようなフタロシアニン組成物を用いることにより、長波長域に優れた感度を示す電子写真感光体を提供できる。

【0030】感光層中からフタロシアニン組成物を抽出する場合には、フタロシアニン組成物が結晶転移しないように注意しなければならない。また、感光層中にはバインダー樹脂や電荷移動材料などが含有されており、X線回折スペクトルを測定する上でそれらが障害になる。

よって、バインダー樹脂や電荷移動材料等を除去しフタロシアニン組成物の結晶型を変えない溶媒を適宜選択する必要がある。

【0031】感光層中には、適切な光感度波長や増感作用を得るために、本発明のフタロシアニン組成物とともに、フタロシアニン顔料やアゾ顔料などを混合させることもできる。これらは、感度の相性が良い点で望ましい。その他、例えば、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、トリアゾ顔料、ポリアゾ顔料、インジゴ顔料、スレン顔料、トルイジン顔料、ピラゾリン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、ピリリウム塩等を用いることができる。

【0032】感光層14、24を形成するためのバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA(エチレン-酢酸ビニル)樹脂、ACS(アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂及びエポキシアリレート等の樹脂がある。

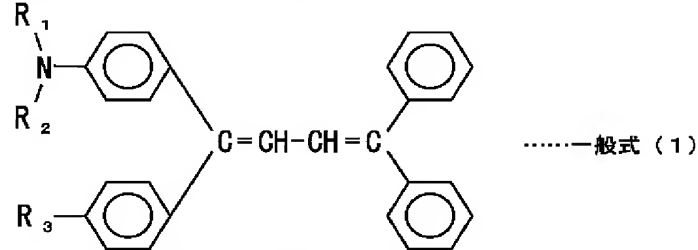
【0033】それらは単体で用いてもよいが、2種以上混合して使用することも可能である。分子量の異なった樹脂を混合して用いた場合には、硬度や耐摩耗性を改善できて好ましい。なお、感光層が電荷発生層と電荷移動層とからなる場合には、前記樹脂はどちらの層にも適用できる。

【0034】塗布液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、メトキシエタノール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、あるいはアニソール等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホ

17

キシド等がある。特にその中でも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素系溶媒が好ましく、これらは単独、あるいは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

【0035】本発明の電子写真感光体には、電荷移動材\*



【0037】〔式中、R1及びR2は、各々独立に置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R3は、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。〕

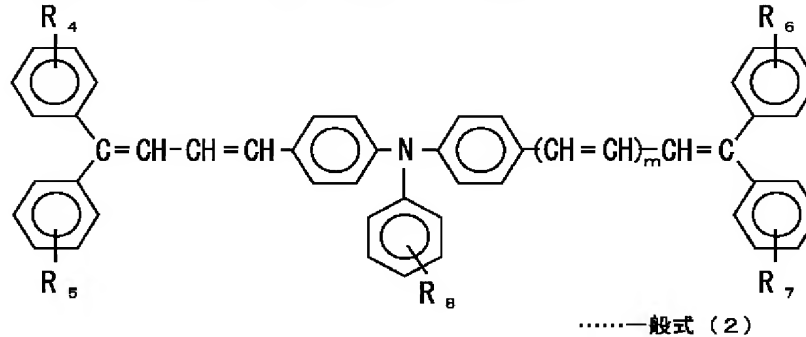
\* 料としては一般式(1)で表される化合物もしくは一般式(2)で表される化合物が用いられる。

【0036】

【化21】

【0038】

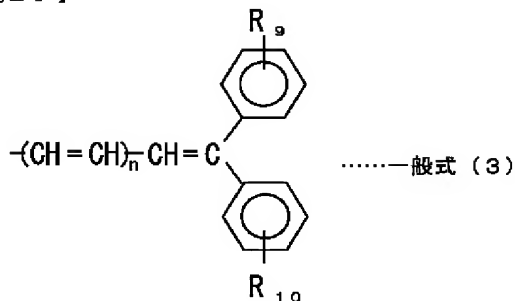
【化22】



【0039】〔式中、R4～R7は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R8は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアルケニル基若しくはアルカジエニル基、若しくは一般式(3)のいずれかを表し、mは0又は1の整数を表す。〕

【0040】

【化23】

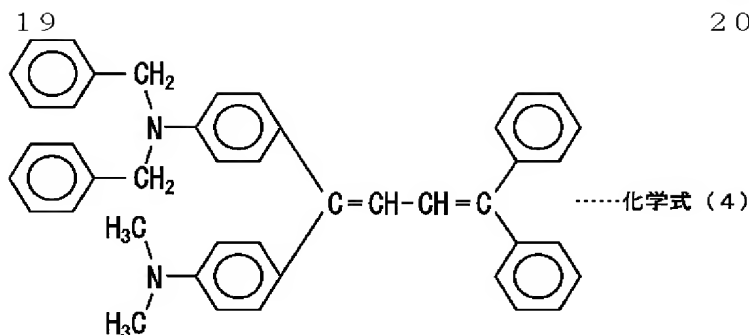


★【0041】〔式中、R9、R10は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、nは0又は1の整数を表す。〕

【0042】上記電荷移動材料は、該フタロシアニンとの相性がよく、本発明の電子写真感光体は、高感度且つ低残留電位という優れた電気特性を示すものである。これらの中でも、特に化学式(4)に示される化合物と、化学式(5)に示される化合物と、化学式(6)に示される化合物と、化学式(7)に示される化合物よりなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類を用いることで、更に優れた特性を示す。

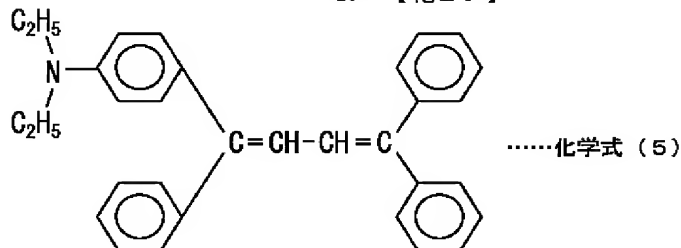
【0043】

【化24】



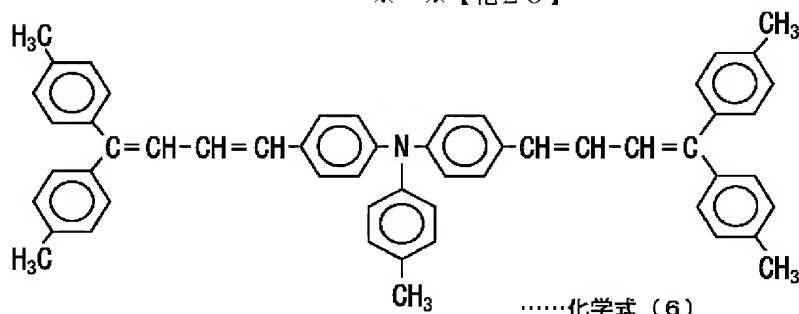
【0044】

\* 10 \* 【化25】



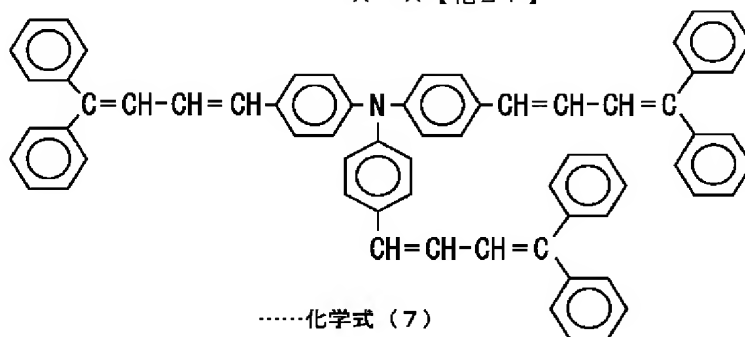
【0045】

※ ※ 【化26】



【0046】

★ ★ 【化27】



【0047】上記電荷移動材料に加えて、他の電荷移動材料を含有させることもできる。他の電荷移動材料としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘフタジエン、ポリピリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアニン等の導電性高☆50

☆分子化合物を用いることができる。

40 【0048】又、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、エナミン、スチルベン等を使用することができる。

【0049】また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピ

レンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物にリチウムイオン等の金属イオンをドーブした高分子固体電解質等も用いることができる。さらに、テトラシアフルバレンーテトラシアノキノジメタンで代表される電子供与性化合物と電子受容性化合物で形成された有機電荷移動錯体等も電荷移動材料として本発明に用いることができ、これらの電荷移動材料を1種だけ添加して又は2種以上の電荷移動材料を混合して添加して、所望の感光体特性を得ることができる。

【0050】本発明の電子写真感光体1、2を製造するための塗布液には、特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、軟化剤、硬化剤、架橋剤等を添加して、感光体の特性、耐久性、機械特性の向上を図ることができる。特に、フェノール系酸化防止剤は感光体の耐久性向上に寄与し有用である。さらに、分散安定剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、艶消し剤等を添加すれば、感光体の仕上がり外観や、塗布液の寿命を改善できる。

【0051】加えて、感光層14、24の上に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) 共重合ナイロン樹脂(東レ(株)社製の商品名「CM4000」と酸化チタンを重量比2:1の割合で用意し、これをメタノールとクロロホルムの容量比1:1の混合溶媒に溶解分散し、下引層用塗工液を準備する。アルミ合金からなる円筒状基体を該下引層用塗工液に浸漬塗工し、120℃で30分乾燥してメタノールとクロロホルムとを蒸発させ、膜厚1.0μmの下引層を形成した。

【0053】図1に示すCuKαを線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2°)7.0°、9.0°、18.0°、23.9°、27.2°にピークを有し、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを有するフタロシアニン組成物からなる電荷発生材料とポリビニルブチラル樹脂を重量比2:1の割合で用意し、1,3-ジオキソランとシクロヘキサノンの容量比9:1の混合溶媒で湿式分散し、電荷発生層用塗工液を準備する。下引層を形成した基体を該電荷発生層用塗工液に浸漬塗工後乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0054】化学式(4)で表される電荷移動材料とポリカーボネート樹脂と2,6-ジ-tert-ブチル

4-メチルフェノールを重量比8:10:0.8で用意し、クロロホルムに溶解し、電荷移動層用塗工液を準備する。電荷発生層を形成した基体を該電荷移動層用塗工液に浸漬塗工し、100℃で60分乾燥し、電荷発生層の表面に膜厚24.0μmの電荷移動層を形成し、電荷発生層と電荷移動層とからなる感光層を有する実施例1の電子写真感光体を作製した。

【0055】実施例1の感光体表面に事務用カッターで円周方向とそれに交差する円筒軸方向にそれぞれ切込みを入れ、一辺が約2cmの切れ目を形成させる。その切り目の入った部分よりピンセットを用いて感光膜(感光層)を剥離する。

【0056】4-メトキシ-4-メチルペンタノン(PTX)15mlを50mlビーカーに入れ、その中に剥離した感光膜を浸漬し、感光層の電荷移動層を完全にPTXに溶解させた後によくかき混ぜて電荷発生層をゲル状の微細片としてPTX中に分散させる。これをテフロン(登録商標)製メンブランフィルター(Pore size 0.2μm)で吸引ろ過し、ろ過物を新たなPTX 10mlで洗浄する。この状態では電荷移動層やポリビニルブチラル樹脂等は除去され、ろ過物中には電荷発生層のフタロシアニン組成物のみが残留している。

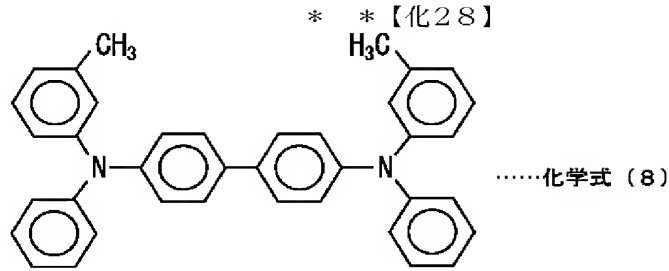
【0057】次にメンブランフィルターのろ過物が付着した面をシリコン無反射板に密着させ、メンブランフィルターだけを剥がしてシリコン無反射板にろ過物(フタロシアニン組成物)を付着させ、それを風乾しX線回折の検体試料とした。この検体試料をCuKαを線源とするX線回折装置で測定すると、図4に示すように回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2°)7.0°、9.0°、18.0°、23.9°、27.2°にピークを示した。

【0058】(実施例2~4) 実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、上記化学式(5)~化学式(7)で表される3種類の電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。各電子写真感光体をそれぞれ実施例2~4とした。

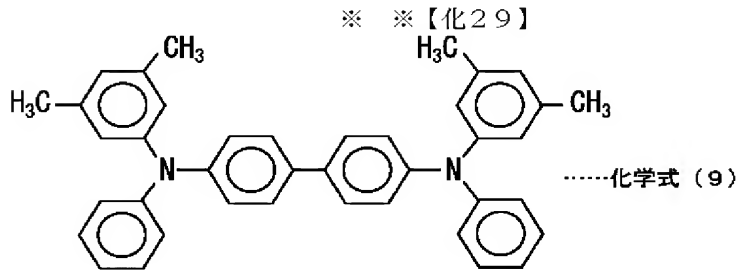
【0059】(実施例5) 実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、化学式(5)で表される電荷移動材料と、化学式(6)で表される電荷移動材料の両方を用い、化学式(5)で表される電荷移動材料と、化学式(6)で表される電荷移動材料と、ポリカーボネート樹脂と、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの重量比を2:6:10:0.8とした以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0060】(比較例1~4) 実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、下記化学式(8)~化学式(11)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。各電子写真感光体をそれぞれ比較例1~4とした。

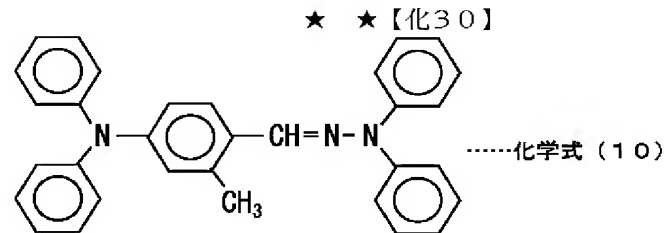
【0061】



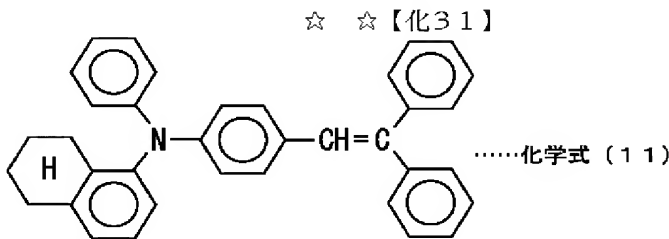
【0062】



【0063】



【0064】



【0065】〔電子写真感光体の評価1〕実施例1～5及び比較例1～4で得られた電子写真感光体について、感光ドラム評価装置（ダイナミックモード測定）を使用し、以下の条件で繰り返しにおける電気特性を測定した。

【0066】まず、感光ドラムを60rpmで回転させながら、-5.5kVのコロナ放電にて感光ドラム表面に帯電させ、100luxの白色タンゲステン光照射で表面電位を除電する。

【0067】上記帯電-除電工程を1サイクルとして540サイクル繰り返した後、帯電後の表面電位を初期特性

◆(V0)とし、除電後の表面電位を初期特性(VL)として下記表1に記載する。また、1万サイクル繰り返し後、帯電後の表面電位をV0'とし、除電後の表面電位をVL'として下記表1に記載する。

【0068】半減露光量は、露光光源として波長780nmのレーザーを適用し、帯電された感光ドラムを上記レーザー光で露光し、露光後の表面電位を1/2に減衰させる露光量を測定した。測定環境は室温25℃相対湿度40%で行った。結果を下記表1に示す。

【0069】

【表1】

	半減露光量 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	初期特性		10 <sup>4</sup> サイクル後	
		V <sub>O</sub> (-V)	V <sub>L</sub> (-V)	V <sub>O</sub> ' (-V)	V <sub>L</sub> ' (-V)
実施例1	0.12	700	20	690	22
実施例2	0.13	710	25	705	28
実施例3	0.11	720	30	715	30
実施例4	0.11	720	30	710	32
実施例5	0.11	720	30	720	30
比較例1	0.18	720	100	650	90
比較例2	0.17	720	90	630	80
比較例3	0.16	710	80	720	120
比較例4	0.15	730	150	700	180

【0070】上記表1から、実施例1～5は半減露光量が少なく高感度であることがわかる。また、初期電位と1万サイクル後の電位差がほとんどなく、繰り返し使用における電位安定性に優れていることがわかる。比較例1～4は半減露光量が多く長波長域における感度が不足しているため、レーザーを光源とするプリンター等には採用できない。また、初期電位と1万サイクル後の電位差が大きいことがわかる。その為、長寿命化の市場要求に適合しないものである。

【0071】実施例と比較例の特性差からみてもわかるように、高感度を示す電荷発生材料を用いても、電荷移動材料との相性が悪いと感度不足や残量電位の上昇を引き起こす。また、本発明の電荷移動材料は、多少着色しているために紫外線遮断効果があると思われ、1万サイクル後の特性に現れるように、光疲労に強い材料である。

【0072】

【発明の効果】本発明に用いられるフタロシアニン組成\*

\*物は長波長域に高い感光度を有するだけでは無く、塗工液とした場合の結晶安定性も高い。また、フタロシアニン組成物だけでは無く、電荷移動材料との相性も良いので、光疲労に強い電子写真感光体が得られる。

【0073】

【図面の簡単な説明】

【図1】フタロシアニン組成物のX線回折図

【図2】積層型電子写真感光体の一例を示す断面図

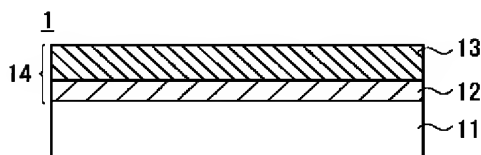
【図3】単層型電子写真感光体の一例を示す断面図

【図4】電子写真感光体より抽出したフタロシアニン組成物のX線回折図

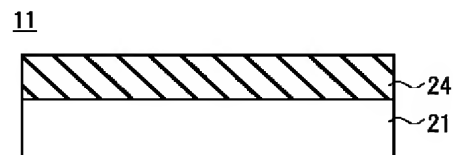
【符号の説明】

- 1、2……電子写真感光体
- 11、21……導電性基体
- 12……電荷発生層
- 13……電荷移動層
- 14、24……感光層

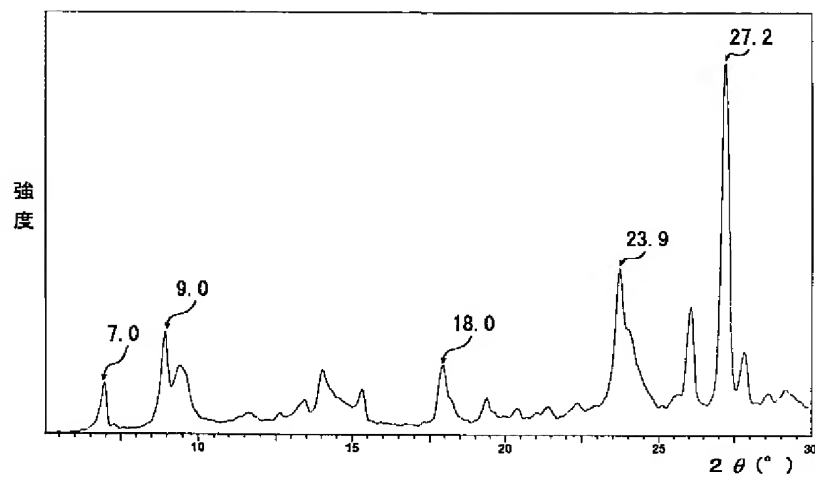
【図2】



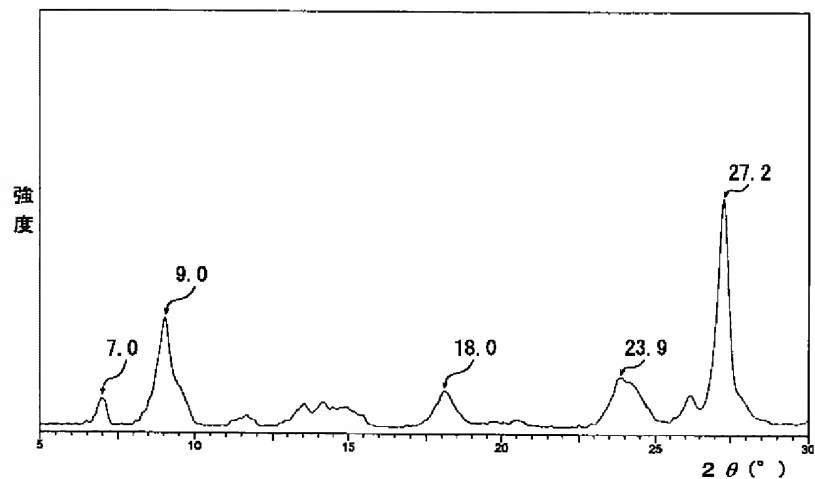
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 英樹  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内  
(72)発明者 小泉 俊彦  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内  
(72)発明者 佐野 正樹  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内

(72)発明者 小林 亮司  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内  
(72)発明者 篠原 巧  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内  
(72)発明者 田中 忠  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA32 BA13 BA38  
BA39 FA14